

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2003-142709

(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 2001-335099

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 31.10.2001

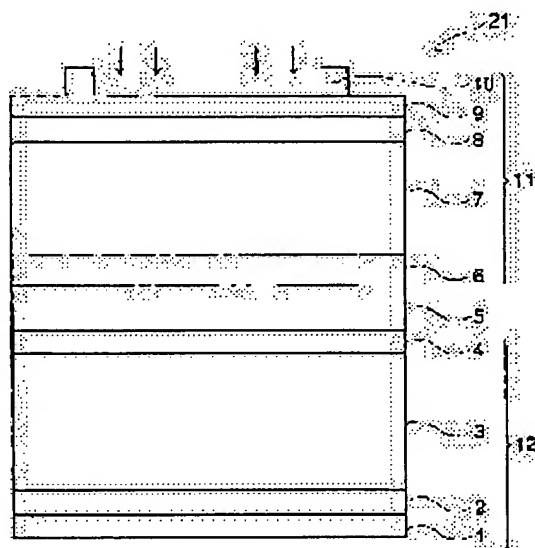
(72)Inventor : YO MINKYO
NUNOI TORU

(54) LAMINATED SOLAR BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated solar battery whose converting efficiency is high by improving the short-circuit current density of an amorphous silicon photoelectric conversion layer at an upper layer, and improving the release voltage of a crystal silicon photoelectric conversion layer at a lower layer side.

SOLUTION: This laminated solar battery is provided with a lower photoelectric conversion layer constituted of crystal silicon, an intermediate layer laminated on the lower photoelectric conversion layer, and an upper photoelectric conversion layer laminated on the intermediate layer and constituted of amorphous silicon. The intermediate layer is constituted of a translucent conductive layer for selectively reflecting and transmitting a light to be made incident from the upper photoelectric conversion layer side according to wavelength, and an oxidized silicon layer formed at the lower photoelectric conversion layer side. The oxidized silicon film is provided with a plurality of scattered conductive parts put through from the surface to back face of the oxidized silicon film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-142709

(P2003-142709A)

(43) 公開日 平成15年5月16日 (2003.5.16)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

データベース(参考)

Y 5 F 0 5 1

W

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-335099(P2001-335099)

(22) 出願日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 NEDO 委託研究 [太陽光発電システム実用化技術開発 {薄膜太陽電池の製造技術開発 (応用型新構造薄膜太陽電池の製造技術開発)} 産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 楊 民挙

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 布居 徹

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

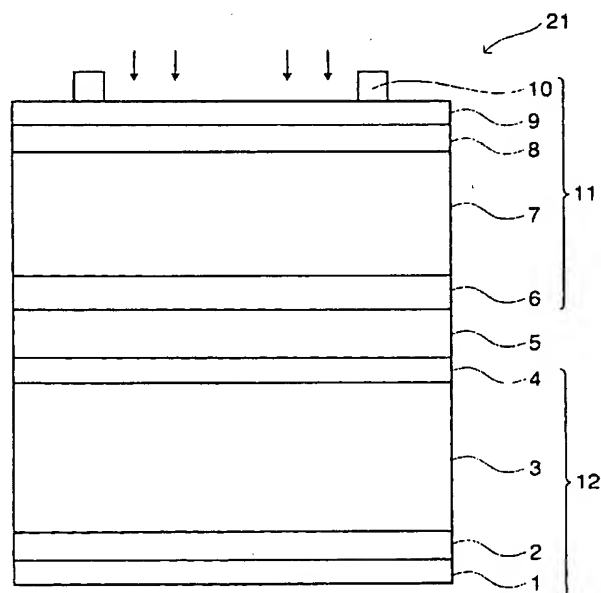
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型太陽電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 上層側となるアモルファスシリコン光電変換層の短絡電流密度を向上させつつ、下層側となる結晶シリコン光電変換層の開放電圧を向上させることにより変換効率の高い積層型太陽電池を提供すること。

【解決手段】 積層型太陽電池は、結晶シリコンからなる下部光電変換層と、下部光電変換層の上に積層される中間層と、中間層の上に積層されアモルファスシリコンからなる上部光電変換層とを備え、中間層は上部光電変換層側から入射する光を波長によって選択的に反射および透過させる透光性導電層と、下部光電変換層側に成膜された酸化シリコン膜とからなり、酸化シリコン膜には酸化シリコン膜の表面から裏面に貫通する複数の導電部を点在させている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶シリコンからなる下部光電変換層と、下部光電変換層の上に積層される中間層と、中間層の上に積層されアモルファスシリコンからなる上部光電変換層とを備え、中間層は上部光電変換層側から入射する光を波長によって選択的に反射および透過させる透光性導電層と、下部光電変換層側に成膜された酸化シリコン膜とからなり、酸化シリコン膜には酸化シリコン膜の表面から裏面に貫通する複数の導電部を点在させた積層型太陽電池。

【請求項 2】 点在する複数の導電部は、それらの面積の和が中間層の面積に対して 1～6% の範囲内にある請求項 1 に記載の積層型太陽電池。

【請求項 3】 各導電部は、酸化シリコン膜の表面および裏面に円形又は多角形で露出している請求項 1 又は 2 に記載の積層型太陽電池。

【請求項 4】 結晶シリコンからなる下部光電変換層と、下部光電変換層の上に積層される中間層と、中間層の上に積層されアモルファスシリコンからなる上部光電変換層とを備え、中間層は上部光電変換層側から入射する光を波長によって選択的に反射および透過させる透光性導電層と、下部光電変換層側に成膜された酸化シリコン膜とからなり、酸化シリコン膜はその膜厚が 2～10 nm であってトンネル効果による導電性を有する積層型太陽電池。

【請求項 5】 透光性導電層は屈折率が互いに異なる透明導電膜と半導体膜を交互に積層してなる請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の積層型太陽電池。

【請求項 6】 半導体膜は結晶シリコン薄膜からなり、その結晶シリコン薄膜は導電性不純物濃度が $5 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内にある請求項 5 に記載の積層型太陽電池。

【請求項 7】 透明導電膜は、その導電率が $6 \times 10^2 \sim 6 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ の範囲内にあり、波長 400～700 nm の光に対する透過率が 75～90% の範囲内にある請求項 5 又は 6 に記載の積層型太陽電池。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれか 1 つに記載の積層型太陽電池の酸化シリコン膜が、ドライ酸化法、ウェット酸化法、高圧水蒸気酸化法および陽極酸化法のいずれか 1 つの方法によって形成される積層型太陽電池の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の積層型太陽電池の導電部が、酸化シリコン膜上に導電性ペーストを所定パターンで塗布し、この塗布された導電性ペーストを焼成することにより形成される積層型太陽電池の製造方法。

【請求項 10】 導電性ペーストは、酸化シリコン膜上に印刷法によって塗布され、酸素を含む雰囲気の下で 400～800℃ で焼成される請求項 9 に記載の積層型太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は積層型太陽電池に関し、詳しくは、光電変換層の間に設けられる中間層の構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池に入射する光のうち、より広い波長範囲の光を有効に利用するために、光入射側へ近づくに従い禁止帯幅が大きくなるような順で光電変換層を積層した積層型太陽電池が一般に知られている。例え

ば、結晶シリコンからなる光電変換層の上にアモルファスシリコンからなる光電変換層を積層し、これら光電変換層を直列接続した積層型太陽電池が知られている（例えば、特開昭 59-96777 号公報参照）。この積層型太陽電池では、光入射側となるアモルファスシリコン光電変換層が約 400～700 nm 程度の短波長光を吸収し、結晶シリコン光電変換層が約 700 nm 以上の長波長光を吸収する。従って、単一接合を有する通常の太陽電池よりもより広い波長範囲の光を有効に利用できる。

【0003】 ところで、以下の式 1 に示されるように、太陽電池の変換効率 E_{ff} は短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} および曲線因子 FF の積となる。

【0004】

【数 1】

$$E_{ff} = J_{sc} \times V_{oc} \times FF$$

【0005】 積層型太陽電池の場合、上記短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} および曲線因子 FF は、それぞれ積層型太陽電池全体としての値である。積層型太陽電池全体の短絡電流密度 J_{sc} は、以下の式 2 に示されるように、アモルファスシリコン光電変換層が発生する短絡電流密度 J_{sc1} および結晶シリコン光電変換層が発生する短絡電流密度 J_{sc2} のうち、いずれか小さい方の値となる。

【0006】

【数 2】

$$J_{sc} = \min\{J_{sc1}, J_{sc2}\}$$

【0007】 また、積層型太陽電池全体の開放電圧 V_{oc} は、以下の式 3 に示されるように、アモルファスシリコン光電変換層の開放電圧 V_{oc1} と結晶シリコン光電変換層の開放電圧 V_{oc2} との和になる。

【0008】

【数 3】

$$V_{oc} = V_{oc1} + V_{oc2}$$

【0009】 また、積層型太陽電池全体の曲線因子 FF は、以下の式 4 に示されるように、アモルファスシリコン光電変換層の曲線因子 $FF1$ と結晶シリコン光電変換層の曲線因子 $FF2$ との中間になる。

【0010】

【数 4】

$$FF1 \leq FF \leq FF2$$

【0011】従って、積層型太陽電池の変換効率 E_{ff} を向上させるためには、アモルファスシリコン光電変換層の短絡電流密度 J_{sc1} と結晶シリコン光電変換層の短絡電流密度 J_{sc2} とを高い値でバランスさせることが重要である。また、アモルファスシリコン光電変換層の開放電圧 V_{oc1} と結晶シリコン光電変換層の開放電圧 V_{oc2} をそれぞれ向上させることも重要である。

【0012】一般的に、上述のような積層型太陽電池において、アモルファスシリコン光電変換層が発生する短絡電流密度は約 $12 \sim 14 \text{ mA/cm}^2$ であり、結晶シリコン光電変換層が発生する短絡電流密度は約 $19 \sim 26 \text{ mA/cm}^2$ である。このため、積層型太陽電池においては、光入射側に配置されるアモルファスシリコン光電変換層の短絡電流密度を向上させることが短絡電流密度のバランスをとることにつながる。

【0013】そこで、アモルファスシリコン光電変換層と結晶シリコン光電変換層との間に透明導電膜からなる中間層を設け、短波長光を光入射側へ選択的に反射させることにより、アモルファスシリコン光電変換層の短絡電流密度を向上させた積層型太陽電池が知られている（例えば、特開昭60-35580号公報、特開昭61-127847号公報、特開昭62-84570号公報、特開昭63-77167号公報および特開昭63-6882号公報参照）。

【0014】また、中間層として膜厚 250 nm のITOを用いることにより、中間層の反射特性を改善した積層型太陽電池も知られている（例えば、特開平2-237172号公報参照）。この膜厚 250 nm のITOからなる中間層は、反射率のピークが約 600 nm の波長域にあり、アモルファスシリコン光電変換層の短絡電流密度を向上させるのに有効である。参考までにその反射特性を図9に示す。

【0015】また、第2回太陽光発電世界会議（2nd WORLD CONFERENCE AND EXHIBITION ON PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERSION, July, 1998, VIENNA, AUSTRIA）で行われたスイスのNeuchatel大学からの報告（p728～731）では、中間層として膜厚が最適化されたZnOを用いることにより短波長光を選択的に反射させてアモルファスシリコン光電変換層の短絡電流密度の向上を図る手法が示された。具体的には、ZnO膜が平坦表面を有する場合には約 0.7 mA/cm^2 の向上が可能であり、テクスチャ表面を有する場合には約 2.0 mA/cm^2 の向上が可能であることが示された。

【0016】一方、開放電圧の向上においては、アモルファスシリコン光電変換層の開放電圧が、アモルファスシリコン層の成膜条件と構造で決定されるため、大幅に向上させるのは難しいというのが一般的である。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】太陽電池を更に低コストな電源とするために、変換効率の更なる向上が求めら

れている。従来の積層型太陽電池では、アモルファスシリコン光電変換層の短絡電流密度を向上させるために、ITOやZnOなどからなる単層膜を中間層として用いていた。そして、中間層の膜厚を最適化することにより短波長光を反射しつつ長波長光を透過させるという理想的な選択反射特性を得ようとしていた。しかし、従来の中間層は短波長光に対する反射率が十分でないにもかかわらず、透過させるべき長波長光に対する反射率も相当の値を示していた（図9参照）。つまり、従来の中間層は、積層型太陽電池にとって理想的な反射特性を示すものではなかった。

【0018】この発明は以上のような事情を考慮してなされたものであり、上層側となるアモルファスシリコン光電変換層の短絡電流密度を向上させつつ、下層側となる結晶シリコン光電変換層の開放電圧を向上させることにより変換効率の高い積層型太陽電池を提供するものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】この発明は、結晶シリコンからなる下部光電変換層と、下部光電変換層の上に積層される中間層と、中間層の上に積層されアモルファスシリコンからなる上部光電変換層とを備え、中間層は上部光電変換層側から入射する光を波長によって選択的に反射および透過させる透光性導電層と、下部光電変換層側に成膜された酸化シリコン膜とからなり、酸化シリコン膜には酸化シリコン膜の表面から裏面に貫通する複数の導電部を点在させた積層型太陽電池を提供するものである。

【0020】つまり、この発明による積層型太陽電池において、中間層は酸化シリコン膜の上に透光性導電層を積層させた多層構造を有する。これにより、上部光電変換層が吸収する短波長光（例えば、波長約 $400 \sim 700 \text{ nm}$ ）を反射しつつ下部光電変換層が吸収する長波長光（例えば、波長約 700 nm 以上）を透過させるという理想的な選択反射特性が得られる。この結果、アモルファスシリコンからなる上部光電変換層の短絡電流密度が向上し、上部および下部光電変換層の短絡電流密度を高い値でバランスさせることができる。

【0021】さらには、下部光電変換層側に設けられる酸化シリコン膜のパッシベーション効果により下部光電変換層の開放電圧を向上させることができる。ここで、酸化シリコン膜のパッシベーション効果とは、下部光電変換層の表面に設けられた酸化シリコン膜などの酸化膜によって少数キャリアの表面再結合速度が低減する効果のことである。しかし、酸化膜は絶縁性を有するため、これを中間層としてそのまま用いると、下部光電変換層と上部光電変換層を直列接続できなくなる。そこで、この発明では、酸化シリコン膜に複数の導電部を点在させているのである。

【0022】

【発明の実施の形態】この発明による積層型太陽電池において、点在する複数の導電部は、それらの面積の和が中間層の面積に対して約1～6%の範囲内にあることが好ましい。というのは、導電部の面積が中間層の面積に対して約1%以上であると、下部および上部光電変換層の接続抵抗を低く抑えることができ、約6%以下であると、下部光電変換層に対する遮光面積が大きくなりすぎるからである。つまり、下部および上部光電変換層の接続抵抗を低く抑えつつ、上部および下部光電変換層がそれぞれ発生する短絡電流密度のバランスをとることが必要であり、それには上記約1～6%の範囲内が適当である。

【0023】ここで、中間層の面積に対する導電部の占有面積比率と下部光電変換層の短絡電流密度との関係を図7に示す。図5に示されるように、中間層の面積に対する導電部の占有面積比率が約1～6%の範囲内では、下部光電変換層の短絡電流密度として約18.4～22.6 mA/cm²が得られる。この値は、この発明による積層型太陽電池の上部光電変換層が発生する短絡電流密度と同等かそれ以上の値である。

【0024】また、この発明による積層型太陽電池において、各導電部は、酸化シリコン膜の表面および裏面に円形又は多角形で露出しているもよい。具体的には、直径約0.1～2 mmの円形、又は1辺の辺長が約0.1～2 mmの多角形とすることができる。円の直径や多角形の辺長を約0.1～2 mmとすると、後述する導電性ペーストの塗布時に塗布された形状を保ち易くなる。例えば、円形又は正方形の導電部を点状に設けてもよいし、長方形の導電部を短冊状（ストライプ状）に設けてもよいが、同じ占有面積において点状の方が短冊状よりもシリコンとの接触抵抗が小さくなるのでより好ましい。

【0025】また、この発明は別の観点からみると、結晶シリコンからなる下部光電変換層と、下部光電変換層の上に積層される中間層と、中間層の上に積層されアモルファスシリコンからなる上部光電変換層とを備え、中間層は上部光電変換層側から入射する光を波長によって選択的に反射および透過させる透光性導電層と、下部光電変換層側に成膜された酸化シリコン膜とからなり、酸化シリコン膜はその膜厚が約2～10 nmであってトンネル効果による導電性を有する積層型太陽電池を提供するものでもある。

【0026】このような構成の積層型太陽電池では、非常に薄い酸化シリコン膜がトンネル効果により導電性を有するので、下部光電変換層と上部光電変換層を直接接続したのと実質的に同等の状態にすることができる。従って、上述のこの発明による積層型太陽電池のように導電部を設ける必要がなくなり、製造が非常に容易になる。しかし、酸化シリコン膜の膜厚が約2～10 nmと極めて薄いため、下部光電変換層の開放電圧を向上させ

るバッシベーション効果は大きくなく、約10 mV程度の向上にとどまる。バッシベーション効果は酸化シリコン膜の膜厚が厚い方が大きくなるので、下部光電変換層の開放電圧を大きく向上させたい場合は、上述のこの発明による積層型太陽電池のように、酸化シリコン膜の膜厚を約10～110 nm程度とし、酸化シリコン膜に導電部を点在させるとよい。この場合、バッシベーション効果により約50 mV程度の向上が可能になる。

【0027】また、この発明による積層型太陽電池において、透光性導電層は、単一の透明導電膜からなっているもよいが、より理想的な選択反射特性を得るために、屈折率が互いに異なる透明導電膜と半導体膜を交互に積層してなっていることが好ましい。ここで、半導体膜は結晶シリコン薄膜からなり、その結晶シリコン薄膜は導電性不純物濃度が約 $5 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内にあることが好ましい。というのは、結晶シリコン薄膜の抵抗率を低下させるうえで、導電性不純物濃度は約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが望ましいが、導電性不純物濃度が約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を越えると結晶シリコン薄膜の光吸収率が増加し、中間層を透過する光量が急激に低下するからである。

【0028】また、半導体膜としては、導電性を有し、長波長光に対して光吸収係数の低いものであればよく、必ずしも上記結晶シリコン薄膜に限られるものではない。例えば、アモルファスシリコン膜、アモルファス又は微結晶状態のシリコンカーボン膜なども使用できる。

【0029】また、上記透明導電膜は、その導電率が約 $6 \times 10^2 \sim 6 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ の範囲内にあり、波長約400～700 nmの光に対する透過率が約75～90%の範囲内にあることが好ましい。これは、透明導電膜の導電率と透過率を両立させた結果である。詳しくは、図8に示されるように、透明導電膜は酸素含有量を増やすに従って導電率（b）が下がり、透過率（a）が上がっていくという傾向がある。しかし、透明導電膜の導電率が上記範囲内となるように酸素含有量を制御すれば、波長約400～700 nmの光に対する透過率を約75%以上とすることができ、導電性と光透過性を両立させることができる。

【0030】なお、透明導電膜としては、酸化亜鉛（ZnO）、インジウム・スズ酸化物（ITO）、酸化スズ（SnO₂）、酸化チタンなどを用いることができるが、少なくとも中間層の上部光電変換層側にはZnOからなる透明導電膜を設けることが好ましい。というのは、アモルファスシリコンからなる上部光電変換層をプラズマCVD法で形成する場合、透明導電膜の上部光電変換層側は水素プラズマに晒されることとなるが、ZnOは耐水素プラズマ性に優れるからである。

【0031】以上のように、この発明による積層型太陽電池の中間層は、下部光電変換層側の酸化シリコン膜の上に、屈折率が互いに異なる透明導電膜と半導体膜を交

互に積層して構成できるが、上部光電変換層が吸収する短波長光を反射し、下部光電変換層が吸収する長波長光を透過させるという理想的な選択反射特性を得るうえで最適な各膜の膜厚は、O.S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", Butterworths Science(1955)に記載されている計算式を用いて算出することができる。以下の式(5)～(7)は垂直入射の場合における多層膜の反射率 $R(\lambda)$ を算出するものである。

【0032】

【数5】

$$R_{(A)} = \left| \frac{A_{(A)}}{B_{(A)}} \right|^2$$

$$A(\lambda) = \eta_0(m_{11} + \eta_{\mu 1} m_{12}) - (m_{21} + \eta_{\mu 1} m_{22})$$

$$B(\lambda) = \eta_0(m_{11} + \eta_{\mu 1} m_{12}) + (m_{21} + \eta_{\mu 1} m_{22})$$

【0033】

【数6】

$$M = \prod_{j=1}^n M_j = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$$

【0034】

【数7】

$$M_j^{-1} = \begin{bmatrix} \cos \delta_j & i\eta_j^{-1} \sin \delta_j \\ i\eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix}$$

【0035】ここで M_j は均質第 j 層単層膜の特性行列で、 M は均質多層膜の特性行列、 m_{11} 、 m_{12} 、 m_{21} 、 m_{22} は各層に対応する特性行列の積行列の対角要素、 η_0 、 η_{j+1} 及び η_j は入射側の媒質、シリコン及び第 j 層膜の実効屈折率であり、吸収性の媒質に対して複数次屈折率 $N_j = n_j - iK$ でおきかえればよい。 $\delta_j = (2\pi/\lambda) N_j d_j$ で、 d_j は第 j 層膜の膜厚である。

【0036】例えば、酸化シリコン膜上に、多結晶シリコン膜、ZnO膜、多結晶シリコン膜、ZnO膜を順に積層した5層構造で中間層を構成した場合、上記の式(5)～(7)を用いて計算した結果を反映させると、酸化シリコン膜の最適な膜厚は約100nm、各多結晶シリコン膜の最適な膜厚は約30nm、各ZnO膜の最適な膜厚は約70nmとなる。中間層を構成する各膜の膜厚を上記のように設定することにより、波長域約400～700nmの短波長光を反射率約90%以上で反射し、波長約700nm以上の長波長光を透過させるという理想的な選択反射特性が得られる。

【0037】アモルファスシリコン光電変換層は波長域約400～700nmの短波長光を吸収して発電するので、このような中間層を用いることによりアモルファスシリコン光電変換層の短絡電流密度が向上する。特に、アモルファス光電変換層としてP-I-N構造を有するものを用い、光照射による特性劣化現象(ステブラーロンスキー現象)を軽減するためにI型層を薄くした場合でも十分な短絡電流密度が得られるようになる。つま

り、この発明による中間層を用いれば、I型層を積極的に薄くすることによりステブラーロンスキー現象を軽減することもできるようになる。

【0038】この発明による積層型太陽電池において、酸化シリコン膜は、ドライ酸化法、ウェット酸化法、高圧水蒸気酸化法および陽極酸化法のいずれか1つの方法によって形成することができる。

【0039】また、この発明による積層型太陽電池において、導電部は、酸化シリコン膜上に導電性ペーストを所定パターンで塗布し、この塗布された導電性ペーストを焼成して形成することができる。ここで、具体的には、導電性ペーストは、酸化シリコン膜上に印刷法によって塗布され、酸素を含む雰囲気の下で約400～800℃で焼成することにより形成できる。具体的な導電性ペーストとしては、例えば、銀系ペーストを用いることができる。また、塗布される厚さは、約5～100μm程度とすることができる。

【0040】このように、導電部を形成する必要がある箇所に導電性ペーストを印刷し、印刷された導電性ペーストを高温で焼成するだけで、ペースト状の導電材が酸化シリコン膜の微細な孔に毛管現象によって浸透し、酸化シリコン膜の表面から裏面まで貫通する導電部が形成できるので作製が非常に容易であり、工業生産の観点からみて実用的である。

【0041】また、この発明による積層型太陽電池において、中間層の透光性導電層を構成する透明導電膜はRFスパッタリング法又はDCスパッタリング法又はRF-DC結合スパッタリング法などで形成できるが、プラズマ損傷の低減と均一な膜厚を得るためにはRFスパッタリング法が好ましい。アルゴンに酸素を混合した成膜雰囲気における酸素の分圧比を約0.5～3%の範囲で調整し、透明導電膜の酸素含有量を制御することにより、透明導電膜の導電率と透過率を上述の範囲内で両立させることができる(図8参照)。なお、透明導電膜と共に透光性導電層を構成する半導体膜も上記スパッタリング法で形成できる。

【0042】

【実施例】実施例1

以下に図面に示す実施例に基づいてこの発明を詳述する。なお、この実施例によってこの発明が限定されるものではない。この発明の実施例1による積層型太陽電池について図1～4に基づいて説明する。図1はこの発明の実施例1による積層型太陽電池の断面図、図2は図1に示される積層型太陽電池の中間層を示す部分拡大断面図、図3は図2に示される中間層の反射特性を示すグラフ図、図4は上部光電変換層の短絡電流密度と積層型太陽電池の変換効率との関係を示すグラフ図である。

【0043】図1および図2に示されるように、この発明の実施例1による積層型太陽電池21は、結晶シリコンからなる下部光電変換層12と、下部光電変換層12

の上に積層される中間層 5 と、中間層 5 の上に積層されアモルファスシリコンからなる上部光電変換層 11 とを備え、中間層 5 は上部光電変換層 11 側から（図 1 の矢印方向から）入射する光を波長によって選択的に反射および透過させる透光性導電層 19 と、下部光電変換層 12 側に成膜された酸化シリコン膜 13 とからなり、酸化シリコン膜 13 には酸化シリコン膜 13 の表面から裏面に貫通する複数の導電部 18 を点在させている。

【0044】以下、実施例 1 による積層型太陽電池の製造方法について図 1 および図 2 を参照しつつ説明する。まず、図 1 に示される第 2 光電変換部分 12 の製造では抵抗率約 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ の N 型多結晶シリコン基板 3 を用いた。RCA 法で洗浄した後、酸による同方性エッチングを行ってテクスチャを形成した。次に、ボロン拡散を行って N 型多結晶シリコン基板 3 の表面に P 型多結晶シリコン層を形成した。次に、ボロン拡散を行ったのと同じ拡散炉内で P 型多結晶シリコン層上に表面保護膜 (BSG) を形成した。

【0045】次に、N 型多結晶シリコン基板の表面側にある P 型多結晶シリコン層 4 だけを樹脂マスクで保護し、その他の P 型多結晶シリコン層を化学ウェットエッチングにより除去した。ここで、上記化学ウェットエッチングに代えてドライエッチングを用いることも可能である。次に、エッチング除去面に熱拡散法によって燐拡散を行い、厚さ約 $0.3 \mu\text{m}$ 、不純物濃度約 $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の N 型多結晶シリコン層 2 を形成した。次に、HF 液に浸漬して N 型多結晶シリコン層 2 の表面酸化シリコンを除去した。

【0046】次に、酸化炉において、P 型多結晶シリコン層 4 の表面を含む全体の表面にドライ酸素雰囲気の下で厚さ約 100nm の酸化シリコン膜を形成した。次に、P 型多結晶シリコン層 4 上の酸化シリコン膜の上に銀ペーストを直径約 0.5mm の円状で、中間層 5 に対する面積が約 3% となるように印刷した後、ベルト焼成炉で乾燥、焼成し、導電部 18（図 2 参照）を形成した。この導電部 18 を有する酸化シリコン膜 13 が中間層 5 の第 1 層目となる。

【0047】次に、P 型多結晶シリコン層 4 上に形成された酸化シリコン膜 13 を保護しながら、その他の部分の酸化シリコン膜を HF 濃度約 10% の溶液で除去した。その後、N 型多結晶シリコン層 2 の表面に Ti/Pd/Ag の積層からなる三層メタル電極 1 を蒸着した後、窒素雰囲気の下でアニールを行い、下部光電変換層 12 を完成させた。

【0048】次に、図 2 に示される中間層 5 を製造した。中間層 5 は、第 1 層目となる酸化シリコン膜 13 の上に、第 2 層目として多結晶シリコン膜 14、第 3 層目として ZnO 膜 15、第 4 層目として多結晶シリコン膜 16、第 5 層目として ZnO 膜を順に積層して構成されている。酸化シリコン膜 13 上の各膜 14、15、1

6、17 の成膜には RF スパッタリング成膜装置を用いた。

【0049】まず、中間層 5 の第 2 層目として、RF スパッタリング成膜装置の半導体成膜チャンバで多結晶シリコン薄膜 14 を成膜した。具体的には、ターゲットとして、寸法約 $150 \times 250 \text{cm}$ 、抵抗率約 $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の N 型シリコン板を用いた。膜厚補正板としては、寸法約 $130 \times 100 \text{mm}$ 、4 枚厚さ約 3mm 、抵抗率約 $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の N 型シリコン板を用いた。膜厚補正板は、ターゲットに対する開口部の寸法が約 $130 \times 130 \text{mm}$ であり、ターゲット表面から約 10mm 離れた箇所ターゲット表面に対して約 28° 傾けて配置した。

【0050】アルゴンガス (Ar) の雰囲気の下で、膜厚補正板の電位を約 -43V 、成膜圧力を約 5mTorr 、RF 周波数を約 100MHz 、高周波電力密度を約 $0.6 \text{W}/\text{cm}^2$ 、基板温度を約 300°C として成膜を行った。成膜された多結晶シリコン膜 14 は、膜厚が約 30nm 、面内の膜厚分布が $\pm 2.5 \text{nm}$ 以下、不純物濃度が約 $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。

【0051】次に、雰囲気切換用チャンバに搬送し、高速排気システムによって真空度が約 $2 \times 10^{-6} \text{Torr}$ になった時点で ZnO 膜の成膜チャンバに搬送し、第 3 層目となる ZnO 膜 15 を成膜した。具体的には、ターゲットとして酸化亜鉛 (Al: 2%) を使い、アルゴンと酸素との混合ガスの雰囲気の下で、酸素の分圧比を約 1.4%、成膜圧力を約 $6 \times 10^{-3} \text{Torr}$ 、高周波電力密度を約 $2 \text{W}/\text{cm}^2$ 、基板温度を約 200°C として成膜を行った。成膜された ZnO 膜 15 は、膜厚が約 70nm 、シート抵抗率が約 $28 \Omega \cdot \text{cm}$ 、膜の透過率が約 83% であった。

【0052】次に、第 2 層目の多結晶シリコン膜 14 と同じ成膜条件で第 4 層目となる多結晶シリコン膜 16 を成膜し、さらに第 3 層目の ZnO 膜 15 と同じ成膜条件で第 5 層目となる ZnO 膜 17 を成膜した。その後、雰囲気切換え用のチャンバに搬送し、約 200°C にて約 20 分程度アニールを行い、5 つの単層膜からなる多層構造の中間層 5 を完成させた。

【0053】次に、図 1 に示される上部光電変換層 11 をプラズマ CVD 法で製造した。上部光電変換層 11 はアモルファスシリコンからなる P-I-N 構造を有する。具体的には、原料ガスとして SiH_4 (シラン)、 H_2 (高純度水素)、 B_2H_6 (ジボラン)、 PH_3 (ホスフィン) を使い、成膜圧力を約 0.3Torr 、プラズマに供給するエネルギーを約 $30 \text{mW}/\text{cm}^2$ 、基板温度を約 160°C 程度とし、N 型アモルファスシリコン層 6、水素が添加された I 型アモルファスシリコン層 7 (厚さ約 300nm) および P 型アモルファスシリコン層 8 をそれぞれ形成した。

【0054】最後に、図 1 に示される表面電極および反

射防止膜 9 として膜厚約 107 nm の ITO 膜を P 型アモルファスシリコン層 8 上にスパッタリング法で成膜し、さらに、表面電極 9 上に銀 (Ag) からなる表面集電極 10 を電子ビーム蒸着法で形成して積層型太陽電池 21 を完成させた。

【0055】 以上のようにして製造された積層型太陽電池 21 の中間層 5 の反射特性を図 3 に示す。図 3 に示されるように、中間層 5 は、アモルファスシリコンからなる上部光電変換層 11 が吸収できる波長域約 400 ~ 700 nm の短波長光に対する反射率が約 90 % 以上とな

10 【0057】

【表 1】

	Top	Bottom	Tandem
Jsc (mA/cm ²)	18.5	23.0	18.5
Voc (V)	0.88	0.63	1.51
FF	0.64	0.77	0.705
Eff (%)	10.4	11.2	19.7

【0058】 表 1 に示されるように、積層型太陽電池 21 では、上部光電変換層 12 の短絡電流密度 (Jsc) が従来の約 12 ~ 13 mA/cm² から約 18.5 mA/cm² へと向上した。また、中間層 5 の下部光電変換層 12 側に設けられた酸化シリコン膜 13 のパッシベーション効果により、下部光電変換層 12 の開放電圧 (Voc) が従来の約 580 mV から約 630 mV へと向上した。

【0059】 つまり、上部光電変換層 11 の短絡電流密度を向上させると共に、下部光電変換層 12 の開放電圧を向上させることができた。この結果、表 1 に示されるように、AM1.5 照射下における積層型太陽電池 21 の短絡電流密度は従来の約 12 mA/cm² から約 18.5 mA/cm² へと向上し、変換効率は従来の約 12 % から約 19.7 % へと大幅に向上した。なお、図 4 に示されるように、上部光電変換層 12 の短絡電流密度が向上するに従って、積層型太陽電池 21 の変換効率が向上することは実験によっても明らかとなった。

【0060】 実施例 2

この発明の実施例 2 による積層型太陽電池について図 5 および図 6 に基づいて説明する。図 5 はこの発明の実施例 2 による積層型太陽電池の断面図、図 6 は図 5 に示される積層型太陽電池の中間層を示す部分拡大断面図である。なお、上述の実施例 1 と同じ構成からなる部分には

【0061】 図 5 および図 6 に示されるように、実施例 2 による積層型太陽電池 41 は、結晶シリコンからなる下部光電変換層 12 と、下部光電変換層 12 の上に積層される中間層 25 と、中間層 25 の上に積層されアモルファスシリコンからなる上部光電変換層 11 とを備え、中間層 25 は上部光電変換層 11 側から (図 5 の矢印方向から) 入射する光を波長によって選択的に反射および透過させる透光性導電層 39 と、下部光電変換層 12 側に成膜された酸化シリコン膜 33 とからなり、酸化シリ

* 2 が吸収できる約 700 nm 以上の長波長光に対する反射率は低く抑えられ、下部光電変換層 12 に対する透過光量を十分確保することができた。

【0056】 AM1.5 照射下における上部光電変換層 (top) 12 および下部光電変換層 (Bottom) 11、並びに、積層型太陽電池 (tandem) 21 の短絡電流密度 (Jsc)、開放電圧 (Voc)、曲線因子 (FF)、変換効率 (Eff) をそれぞれ表 1 に示す。

20

30

40

50

コン膜 33 はその膜厚が約 5 nm であってトンネル効果による導電性を有するように構成されている。つまり、実施例 2 による積層型太陽電池 41 は、トンネル効果による導電性が得られるように、中間層 25 の酸化シリコン膜を 33 の膜厚を約 5 nm とすることにより、実施例 1 で用いた導電部 18 (図 2 参照) を不要としたものである。

【0062】 実施例 2 による積層型太陽電池 41 は、酸化シリコン膜 33 の成膜工程において膜厚が約 5 nm となるように成膜したことで、導電部の形成工程を省略したこと以外は実施例 1 と同様の製造方法で製造した。実施例 2 による積層型太陽電池は、上部光電変換層 11 の短絡電流密度が従来の約 12 ~ 13 mA/cm² から約 18.5 mA/cm² へ向上し、下部光電変換層 12 の開放電圧が従来の約 580 mV から約 590 mV へ向上した。

【0063】 なお、以上の実施例 1 および 2 では、2 つの光電変換層を積層したが、3 つの光電変換層を積層した場合でも、この発明による中間層を用いれば同様の効果を奏する。また、下部光電変換層に N 型多結晶シリコン基板を用いたが、P 型多結晶シリコン基板を用いた場合にも同様の効果を奏する。つまり、実施例 1 および 2 による積層型太陽電池は、光入射側から PIN-PN という構造であったが、言うまでもなく、光入射側から NIP-NP となる構造にも適用できる。

【0064】

【発明の効果】 この発明によれば、中間層が上部光電変換層側から入射する光のうち波長の短い光を反射して波長の長い光を透過させる透光性導電層と、下部光電変換層側に成膜された酸化シリコン膜とからなり、酸化シリコン膜には酸化シリコン膜の表面から裏面に貫通する複数の導電部を点在させてなるので、上部および下部光電変換層の短絡電流密度を高い値でバランスさせることができ、さらには、酸化シリコン膜のパッシベーション効

13

果により下部光電変換層の開放電圧を向上させることができ、これらの効果により積層型太陽電池の変換効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の実施例による積層型太陽電池の断面図である。

【図 2】図 1 に示される積層型太陽電池の中間層の構成を示す部分拡大断面図である。

【図 3】図 2 に示される中間層の反射特性を示すグラフ図である。

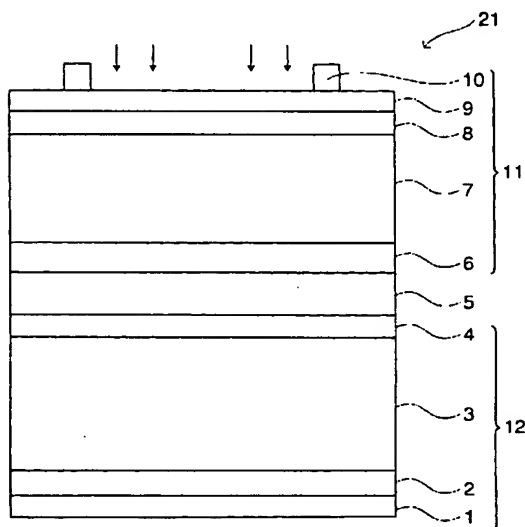
【図 4】上部光電変換層の短絡電流密度と積層型太陽電池の変換効率との関係を示すグラフ図である。

【図 5】この発明の実施例 2 による積層型太陽電池の断面図である。

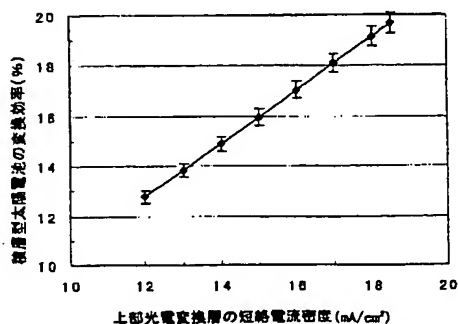
【図 6】図 5 に示される積層型太陽電池の中間層の構成を示す部分拡大断面図である。

【図 7】導電部の面積と下部光電変換層の短絡電流密度

【図 1】



【図 4】



14

との関係を示すグラフ図である。

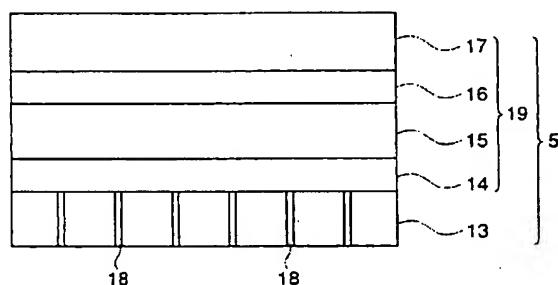
【図 8】透明導電膜形成時に加える酸素分圧を変化させることにより透明導電膜の透過率と導電率が変化する関係を示すグラフ図である。

【図 9】従来の選択反射中間層の反射特性を示すグラフ図である。

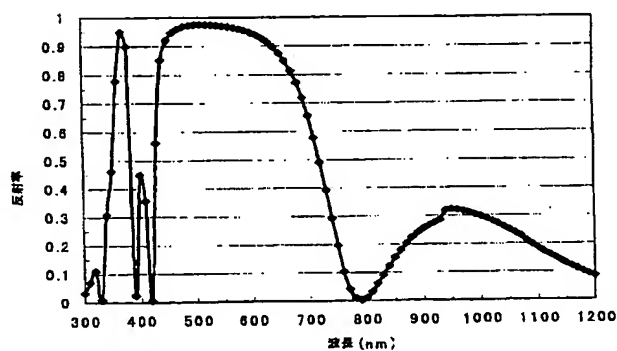
【符号の説明】

- 1・・・三層メタル電極
- 2・・・N型多結晶シリコン層
- 3・・・N型多結晶シリコン基板
- 4・・・P型多結晶シリコン層
- 5・・・中間層
- 6・・・N型アモルファスシリコン層
- 7・・・I型アモルファスシリコン層
- 8・・・P型アモルファスシリコン層
- 9・・・表面電極および反射防止膜
- 10・・・表面集電極

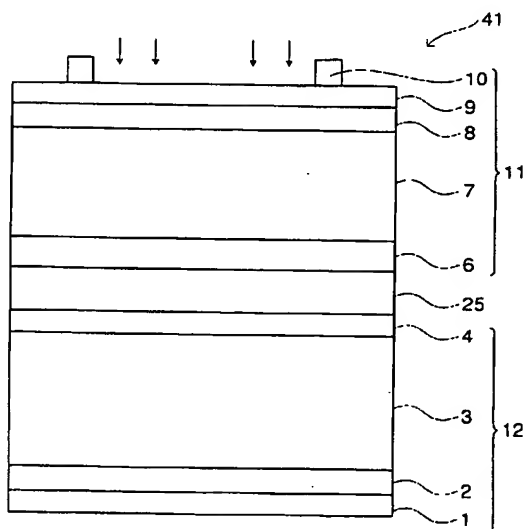
【図 2】



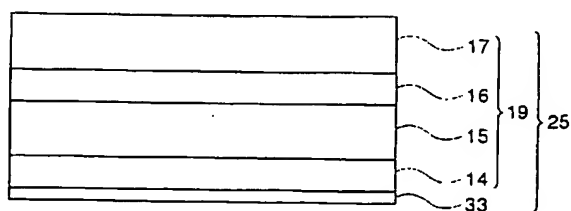
【図 3】



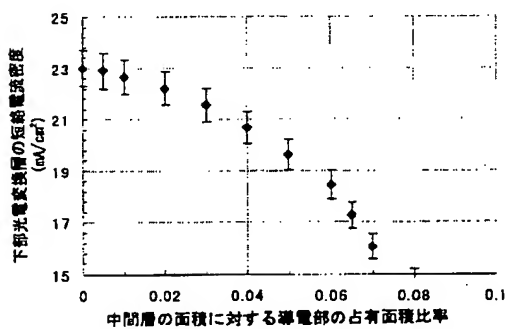
【図 5】



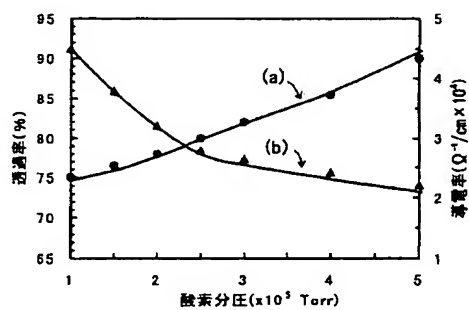
【図 6】



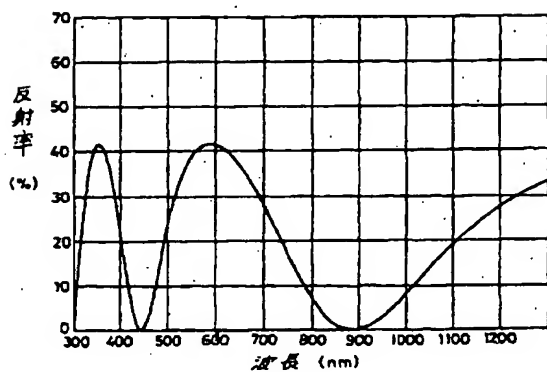
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA02 AA05 AA16 CA15 CB13
CB15 CB20 CB21 CB24 DA15
DA18 FA04 FA06 GA04